@ Int -Cl. D 06 m 3/14

80日本国特許庁

将 許 出 願 公 告

昭49-22681

発明の数 1

(全6頁).

昭和49年(1974)6月11日

1

図立毛を有する皮革状物の着色方法

604 昭45-68333

魯出 酲 昭45(1970)8月6日

仍発 者 渡辺幸二

大津市団山2の13の1

同 岡本三宜

高槻市名神町7の3

回 久保昌美

大津市医山2の15

673出 麗 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2の2

120代 理 人 弁理士 篠田殿

発明の詳細な説明

本発明は立毛を有する皮革状物の着色方法に関 し、特に天然皮革並みのチョークマーク性を顕著 に示す深みのある着色状態与える方法に関するも のである。

もしくは表面にコートされるべき弾性重合体に着 色剤を添加することによって行なわれていた。従 来の人工皮革は美面が弾性重合体の被覆膜でおお われた構造のものであり、したがつて着色に際し

しかるに、本発明に係る皮革状物においては、 表面がパインダー(一般的に合成重合体)と立毛 微維とによりおおわれたもので、かかる場合にお いては単にパインダーを潜色するだけではすまさ れない。このような場合、 緑維としてはあらかじ 30 め希望の色に着色したものを用い、しかる後バイ ンダーを繊維の色と合わせた色にしたものを用い る方法が考えられる。しかしかかる場合製品の色 のきり変えが難かしく、工業的規模とした場合実 際的でないがより大きな欠点としてはパインター 35 ことにより多少なりともほぼ実用的な色に近い程 を含浸することにより、基材中において、パイン ダーの付着むらが生じ均一な色をつけにくいし、

2

凝固との関係でこのむらがさらに強調拡大され、 再現性も十分とは言い難い。これは特に連色とす べく顔料着色剤のバインダー中への添加量が大き い場合において苦しい。 したがつてかかる方法に 5 おいては実用上および技術上の点から大きな制限 を受けざるを得ない。

さらにかかる方法とは異なる方法として、パイ ンダーを含複させた基材を単純に染色する着色方 法がある。この場合特定な色合いにおいては好ま 10 しい着色状態を与える場合もあり、上記した方法 より一段優れた方法と言えるが、この方法におい ても重大な欠陥がひそんでいる。

すなわち、パインダーと繊維とを同時に染料に よつて着色するわけであるが、この場合、一般に 15 パインダーである合成重合体と機能を形成せる高 重合体とが染料との親和性において異なり、染料 の選択吸着が生ずる。したがつて単色系の染料を 用いた場合は致命的欠降にまで競在化しない着色 状態であつても、協合系染料を用いた場において 従来の人工皮革の着色に当つては、一般に含複 20 は繊維およびバインダーによる選択的吸着が行な われ、繊維とバインダーとがまつたく異質な色に 染色されてしまい著しい「いろつき」を呈するこ ととなる。したがつてとのような場合においては 染色可能な色が著しく制限され、実際上好まれる てかかる姿面膜の着色だけで事たりたわけである。25 色調とすることは極めてむずかしいし、事実上不 可能となる。

> 特にこのような現象はパインダーおよび繊維を 形成する高分子状物質の差以上に構造的要因も存 在する。

すなわち、パインダーの有するポーラスな構造の のため、同一架着量であっても発色性が極端に低 下し全体に白つぼくなる。これが膜状構造のよう に適当な厚さを有しそのため染料の隠蔽力が増加 する場合においては非常に厳しい条件を採用する **庭にまで改良可能であるが本発明の皮革状物のど** とく、パインダーと繊維とが混在し、かつパイン

ダーが繊維を局所的におおっている状態ではパイ ンダー中における染料の隠骸力は低下する。この ような状態にあつて染色した褐合単色たとえば赤 で染めてもバインダーの色が強くしたとえばピン ク)なり繊維の色が濃く(濃赤と)なる。これは 5 極めて奢しい「いらつき」となり、深みのない低 俗な色合いとなる。

以上に述べたことから明らかなように、立毛を 有する皮革状物に天然皮革並みのチョークマーク はかつて行なわれなかつた。

本発明にいうチョークマーク性とは立毛をわか せた時、色相及び光沢等の表面特性が見る角度に よつて変化する現象を言い、かかる現象は天然皮 革に顕著に認められるものである。

本発明者らは立毛を有する人工皮革状物に天然 皮革にみられるチョークマーク性を顕著に示す深 みのある審美的に優れた着色状態を与える方法の 開発を目的に鋭意研究した結果本発明を完成する に至つた。

すなわち本発明は、起毛し得る機能シートに着 色剤を混入もるパインダーを付着せしめたのち、 超毛し、次いでこれを染色する立毛を有する皮革 状物の着色方法であり、特に有利には下記―松式 (1)を満足するハンターし値を有する起毛後の機能 25 要な要因となり、本発明では少くとも 3 デニール シートを下記一般式(2)を満足する色合いに染色す るものである。

但し、

$$5 \% < |Lf-Ls| < 50\% \dots (1)$$

$$0 < \frac{|Af'-As'| + |Bf'-Bs'|}{100 + |Lf-Ls|} < 0.4 \dots (2)$$

式中

- (I)Lfは着色剤を混入したパインダーを用いて 作つた厚さ 0.5 極の湿式フィルムのハンターの 色立体表示におけるL値例を示す。
- (ID L s は上配着色パインダーを含浸した染色的 - の微維シートの起毛面のハンターの色立体表示 におけるし値的を示す。
- (III) Asは上記着色パインダーを含覆した繊維シー ートの染色後のシート起毛面を色相Aのフイル 40 Kおける熱水に耐え、好ましくは染色性が良好な ターで側定して得られた反射率的を示す。
- · (IV) A t な上記湿式フィルムを (III) と同一の条件 で染色した後、色相Aのフィルターで測定して 得られた反射率90を示す。

- (V) B B'は (III)のシート起毛面を色相 Bのフィル・ メーで測定して得られた反射率PRを示す。
- (V) B1'は (IV) において色相Bのフィルターで樹 定して得られた反射率%を示す。

以下本発明について具体的に説明すれば、本発 明の繊維シートはパインダー含複後パフ励毛によ つて立毛を形成し得るものであればいかなるもの であつてもよく、とりわけ不穏布、フェルトが好 ましく用いられる。又繊維シートを構成する繊維 性を顕著に示す深るのある着色状態を与える試る 10 は最終的に染料によつて染色可能なものであれば いかなる繊維も使用可能である。

> したがつて各種重合体例をは、ナイロン6.,ナ イロン66,ナイロン610, PACM 12(PP' ージアミ ノシクロヘキシルメタンとデカンジカル 15 ポン酸との縮合物),ヘキサメチレンテレフタル アミドおよびそれらの共気合体等のポリアミド。 ポリエチレンテレフタレート , ポリプチレンテレ フタレート,ポリオキシエチレンペンソエートお よびそれらの共重合体等のポリエステル、ポリア 20 クリロニトリル系共重合体,ポリプロピレン、ポ リエチレンおよびそれらの共量合体等のポリオレ フインから成る合成繊維,網,羊毛,麻,レーヨ ン等の天然もしくは半天然繊維等が含まれる。

繊維の太さは、チョークマーク性を得る上に重 以下0.01デニール以上の太さの繊維を用いるの が好ましい。

しかし、繊維として高分子相互配列体繊維を用 いて得られる 0.0 3~ 0.8 デニールの極細繊維の 少くとも3本以上からなる繊維束を用いるときは、 一層天然皮革様の色相、チョークマーク性を育す る立毛シートを得ることができ、かかる特徴に加 えて、柔軟性,耐屈曲疲労性,風合等の実用性能 が著しくすぐれき皮革状物を得ることができる。

したがつて繊維の太さが3デニール以上では立 毛の腰が強くなりすぎ、チョークマーク性に乏し く。0.01デニール以下では逆に立毛の腰がなく、 チョークマーク性が出にくい。

本発明に使用可能なパインダーとしては染色時 パインダーであれば、いかなるものも使用可能で あるが一般にポリエーテル系ポリウレタンが好き しい。具体的にはかかる条件を満足するパインダ —としてポリアルキレンエーテルグリコ*ールを*含

むグリコールと芳香族環を含むジイソシアネート およびジアミンとの反応生成物であつて、その軟 化点が220℃以上のものが好ましく用いられる。

本発明においてパインダーに混入する着色剤と、 しては、フタロシアニン系,ポリアソ系,アソ系5 を容易に与えることができる。 キナクドリン系、ペンジジン系の有機飼料、カド ミウム,チタン,クロムなどの金属酸化物又は硫 化物、又は焦性物から得られる無機質料、更にチ マネルプランク,フアーネスプラツクなどのカー **ポンプラックなどが好ましく用いられる。**

しかし、特殊な場合としては染料を添加しても 良い。顔科添加に当つては、餌料を樹脂と十分練 り合わせた状態において、パインダーに添加する のが、分散性、安定性、再現性の点で好きしい。

顕著に示す深るのある侵差な表面特性を得るため の第1の要件として、染色前の起毛線維シートは 上記一般式(1)を満足するハンターL値を有してい なければならない。 したがつてペインダーに混入 する着色剤の混入量はかかる一般式を消足する範 20 総維をさす。かかる観線で、海成分としてポリス 囲で自由に変更可能である。

上記一般式におけるLs,As,Bs は機能シー トの厚さ、繊維の太さなど立毛の毛足の長さによ つて変化するものである点を考慮し、本発明にお ける Ls, As', Bs' は厚さ 0.6 皿以上であつて、25 の工程を通しステーブル化する。 得られた概能は 且つ下記一般式

0.1<2/D<3/D----(3)

但し、とは立毛の毛足の長さ、Dは微維の太さ 30 不轍布マットを得た。 を表わす

で表わされる関係を満足する機能シートを対象と するものである。

本発明において | Lt-Ls | の値が5%以下及 び50%以上ではチョークマークドおける陰影が 35 はつきりせず、チョークマークをきわ立たせるこ とが困難であり、天然皮革並みの表面特性を得る ことができない。

次に第2の要件としては、かかる起毛機維シー トを上記一般式(2)を満足する色合いに染色しなけ 40 チレン中に管波し紋液、浸渍を十分くり返した後 ればならない。染色に用いる染料は特に限定され ず、繊維シートを構成する繊維及び/またはバイ ンダー成分に染着可能なものであればいかなる染 料も使用可能であり、染料の使用濃度は上記一般

式(2)を満足する範囲で自由に変更可能である。

本発明によれば上記した如き構成をとるので、 立毛を有する皮革状物に天然皮革並みのチョーク マーク性を顕著に示す課るのある優美な潜色状能

尚、上記一版式(1),(2)におけるハンターL値及 び反射率はジャーナルオプザオブチカルソシャイ ティオプアメリカ(1958- 11月)に配収さ れた方法により測定されるものである。(以下の 10 実施例も同様の方法による)

以下突旋例に基づき、本発明の対象とする人工 皮革及び着色方法につき具体的に説明する。 実施例 1(ステップ))

<u> 高分子相互配列体観維を用いて不識布マットを</u> 本発明は、天然皮革並みのチョークマーク性を 15 作製する。ことで言う高分子相互配列体線維とは 繊維断面においては海一島関係を有する繊維で、 島が多数海成分中にもしくは部分的に外周部に存 在する状態であつて、かつ各島はフイラメント状 盤で、縦方向に平行に連続し配列している状態の . チャン中にポリエチレングリコールを1%プレン ドしたものを50部島成分として、ポリエチ*レン* テレフタレート50部島数16本/フイラメント なる組合せで、筋糸,延伸し得られた繊維を通常 3.6 d(デニール).4 9xx(センイ長),ケン稲 数13山/inであつた。

> とのステーブルを用いカード、クロスラッパー を通し、しかる後ニードルパンチングを行なつて

この不穏布マットは、以下の通りのものであつ

6309/m2 41

見掛密度 1.439/cm²

このマツトにポリビニルアルコールとカルボキ シメチルセルロースを4:1の割合で混合した7 %の60セ溶液中につけマングルで絞液した後乾 焕した。

第 2 ステップ;上配取換マツトをトリクロルエ 節燥する。

このマットに次のどとき配合を有するポリクレ タン溶液を含度する。

(ポリウレタン

1008

カーポンプラツク

2部

DMF (ジメチルホルムアミド) 720部 水中で十分疑固後、温水中で十分洗浄し、しか は繊維100節に対し、789節ついていること がわかつた。この基之の両面を150#(メッシ

ユ)のサンドペーパーでパフし起毛 (毛の長さ約 0.5 森)させた後、次の染色条件で染色した。

染料;レグリンプルー

GRL 1.0 %

レグリンレッド

BBT. 1.0%

バラニー・オレンジ 3GN 4.8 %

スミカロングラウン G 5.0 %

浴此 1:100

虚废 1 3 0 ℃ (高圧船水中)

時間 1時間20分

染色完了後、アミラジン18/ℓの水溶液温度 60℃で20分洗浄し、ついで60℃の温水で 20分洗浄した。乾燥後、再度両面を200メッ シュのサイドペーパーでパフし仕上げを行なった。20

得られたものは極めてあざやかなチョークマー クを示し、いらつきのない深みのある染上りであ つた。なお上記における光学特性は次のとおりで あつた。

Lf-3 1.6% , Af'-1 3.6% , Bf'-7.8% 25 る後乾燥した。 Ls=60.7%, As'=25%, Bs'=14.6% 比較実施例 1

実施例1において、パインダーにカーポンプラ ツクを添加せずに用い、以下同様に行なつた。仕 上げ後の最終状態において、この場合パインダー 30 が黄味を奇びた色館で、繊維は青みを奇びた色調 となり、繊維とパインダーとが完全に分離した色 合いとなつてしまつた。

このため繊維立毛間からパインダーの黄味がす けてるえ、いちじるしい「いらつき」を生じ低俗 35 かる後水洗した。 な感を与えるものとなつてしまつた。明るい場所 においては特にこの現象が顕著となり、繊維立毛 が目立ちにくくなり、平板的感じを与える。との 場合はバインダーの色が極めて劣悪な状態で強調 されすぎることに原因がある。

尚、Lf=72.6%,Af ~7.3% , Bf '~3 3.2% Ls-85.1%, As-33.0%, Bs'-5.6% であつた。

R

実施例 2

Q.8 デニールの収縮率45%を有するポリエチ レンテレフタレート微粒を用いてカード;クロス ラツバーを選し、ユードルパンチングし、不鍛布 る後乾燥した。乾燥後の重量から、ポリウレタン 5 を形成した。との不穏布をついで熱水中に通し、 十分収縮させた。この収縮後のフエルトの見掛密 度は0.3 8/cdであつた。このフェルトにポリビ ニルアルコールの 5 %水溶液を含覆させ乾燥させ た後以下のポリウレタン溶液を含包させた。

> 分子量1500のポリテトラメチレンエーテル グリコールとPP'ジフエニルメタンジイソシアネ ートとをその朱漪(OH)基の2倍当量の(NCO) 基となるごとく混合し、80℃で2時間反応させ た役、ジメテルホルムアミドを加え約26%の溶 15 液となした後、残差[NCO] に対し、0.98当量 の(NHz)となることくトリメチレンジアミンを 加え室温で1昼夜反応させた。

上記ポリウレタン溶液

ダイラックプラック(大日本インギ社製)! 部

DMF(ジメチルホルムアミド) 100部

含浸袋マングルで絞りポリウレタンの付量が緩 維重量100部に対し、55部となるよう調整し た後水中にて腰固させた。

要固後90で熟水中でさらに十分洗浄し、しか

英操後両面をパフ(毛の長さ約0.6m)した後· 次の染色条件で染色した。

プラシールブルーGR

テラシールイエローGN 4%

スミカロンカーキ 2G 9%

温度 130℃(高圧)

時間 60分

後赵

俗比 1:100

染色完了後、アミラジン18/ℓで洗浄し、し

染色基材を中央部からスライスし、スライス面 をパフし、0.75転の厚さのスエード像器材2枚 を得た。

この差材は表面立毛は前実施例における高分子 40 相互配列体繊維から成るものに比し若干思触荒く 柔軟性に欠けるが、繊維立毛とパインダーとが調 和のとれた着色状態を示し、深るのある染上り状 餌を示した。

尚、Lf-27.3%, Af'--\$7.8%, Bf'--20.0%

Ls-5 1.4%, As -3 5.4%, Bs -1 8.3% であつた。

突施例 4

実施例3において、バインダーを無色に原着し たほか同様に行なつた。この時のパインダー組成 5 比較実施例 3

ポリウレタン溶液	100部
ダイラツク プラツク	1部
DMF	100部

であつた。

染色上りサンブルは陰影のかかつた実施例3と は異つた趣のある架みのある色あいであつて、特 にチョークマークにより、味わいのある軍厚な感 じを与える。

尚、 Lf-2 7.3%, Af'--3 7.8%, Bf'--2 0.0% zsを用い、下配要領で銀料を忝加したものを用いた。 Ls=51.4%, As'--354%, Bs'--18.3% であつた。

比較実施例 2

実施例3において、パインダーを色ずけせずに そのまま用いた。染上り基材はパインダーが色が20 うすく、繊維がこく、「いろつき」が大きい。チ ヨークマークをつけた場合、繊維自体の探みのあ る色がパインダーの扱い色によつてそこなわれ、 まつたく深みのない高級感に欠けるものとなる。 実施例 5

1.2 デニールのポリアクリロニトリル系繊維を. 用いてニードルパンチ不穏布を得た。この不穏布

VC

NBR エマルジョン(30%)	100部	
Rudye Colour Yellow	3 部	30
B lue	2 80	

100部 水 ポリピニルアルコール 5部

を含役し、しかる後、塩化カルシユーム15%水 溶液中に夜渡泰園させた。乾燥後次の条件で染色 35 状態がめだたない状態であり、極めて好ましい状 を行なつた。

染 科 カチオンプルーNBLH 2 %

スミアクリルイエロー3G 1% 緩染剤 カチオゲンL 1%

浴 比 1:100

酢酸ソーダと酢酸で浴PH 4 に調整した後、 50分かけ、60℃から98℃に昇温し、98℃ で30分染色後、1℃/min の割合 で冷却した。 色に染まり、バインダーが細かく斑点状に点在し **染色後両面をサンドペーパーでパフした。パフ**

上りの差材は天然皮革状の反発性のない柔軟な風 合を有し、かつ腰のある繊維立毛(ナップ)を有 しており、高品位のチョークマークを示すもので

10

契舶例5において、パインダーに顔料を抵加せ ずに行なつた。染色後の基材はバインダーが染ま らずに劣悪なチョークマークを示すものであつた。 実施例 6

- 島成分としてポリブロピレン55部、海成分ポ リスチレン45部から成る。島数16本/フィラ メント、Sデニールの高分子相互配列体機能を用 いパインダー含複まで実施例1と同様に行なつた。 パインダーとして実施例2 におけるポリワレタン

ポリウレタン (25% DMF Solution)100部 ダイラックホワイト2100(大日本インや社製)

100部

DMF

この溶液を含度後10%DMF水溶液中で凝固 させ、しかる後、80℃の温水中で十分洗浄し、 両面をパフした後、下配条件で染色した。

染 科:カヤロンボリオールブルー 2%

分散剤:テレポン 28 井 18/2

> 1:50 谷 H.

. 君 應 286

染色時間 60 A

洗 浄 アミラジン28/2の80℃の温水で 20分洗浄。

染色後再度両面パフし、仕上げを行なつた。毛 足の長さは約0.6元であつた。

得られたものは、ライトブルーの根維とパイン ダーとが極めて近い全体として均一な色調であつ て、チョークマークによつてもパインダーの付着 皷のものであつた。

尚、Lf=88.1%, Af '--29.8%, Bf '--37.8% Ls=9 0.3%, As'=-1 9.1%, Bs -4 1.0% であつた。

40 比較実施例 4

交施例6において、パインダー中に白色顔料を 添加せずに行なつた。染色後パインダーのみが過 ている状態が浮ぼりされ非常に品位のない状態と

12

なる。極細の繊維立毛を通し、パインダーの地は る立毛を有する皮革状物質の着色方法。 だがすけてると、繊維の隠骸効果したがつてチョ 一クマーク性がうすれてしまう。

の特許請求の範囲

國引用文獻

1 健康 0.8 ~ 0.0 8 デニールの機能で構成され 5 特

公 昭41-3474

た不穏布に、黒色飼料を添加したパインダーを含

公 昭42-1040

表し、これを征式疑問させた後、起毛し、次いで

公 昭42-8155

これを無色以外の染料で染色することを特徴とす

第2部門(4)

特許法第64条の規定による 補正の掲載

昭和52年9月27日発行)

昭和45年停許顧第68333身(特 公昭 49 -22681 号、昭 49.6。11発行の特許 公報 2(4 ~ 2 6〔119〕号掲載) については特許法第64条の規定による補正があつたので下記の とおり掲載する。

一特許第865962号-

00日本国特許庁

①特許出願公告

許 公

昭49—22681

69 Int.Cl². D 05 M 3/14 識別記号 60日本分類

27 E 23

厅内整理番号 ❷公告 昭和49年(1974) 6 月 11 日

2

発明の数 1

(全 5 頁)

1

❷立毛を有する皮革状物の着色方法

顧 昭45-68339

砂田 昭45(1970)8月6日

和祭 海辺幸二

大津市房山2の13の1

同

岡本三宜

高槻市名神町7の3

同

创特

久保昌美

大津市風山2の15

の出 願 人 東ン株式会社

東京都中央区日本橋室町2の2

発明の詳細な説明

し、特に天然皮革並みのチョークマーク性を顕著 に示す深みのある着色状態与える方法に関するも のである。

従来の人工皮革の強色に当つては、一般に含要 もしくは表面にコートされるべき弾性重合体に着 20 すなわち、バインダーと繊維とを同時に染料に 色剤を添加するととによって行なわれていた。従 来の人工皮革は表面が弾性取合体の被覆膜でおお われた構造のものであり、したがつて着色に際し てかかる表面膜の着色だけで事たりたわけである。

表面がパインダー(一般的に合成重合体)と立毛 酸維とによりおおわれたもので、かかる場合にお いては単にパインダーを着色するだけではすまさ れない。このような場合、繊維としてはあらかじ

め希望の色に着色したものを用い、しかる後バイ ンダーを繊維の色と合わせた色にしたものを用い る方法が考えられる。しかしかかる場合製品の色 のきり変えが難かしく、工業的規模とした場合実 5 際的でないがより大きな欠点としてはパインダー を含浸することにより、益材中において、パイング 一の付着むらが生じ均一な色をつけにくいし、疑 固との関係でこのむらがさらに強張拡大され、再 現性も十分とは言い離い。これは特に緩色とすべ 10 く類科等着色剤のバインダー中への添加量が大き い場合において著しい。したがつてかかる方法に おいては実用上および技術上の点から大きな制限 を受けざるを得ない。

さらにかかる方法とは異なる方法として、バイ 本発明は立毛を有する皮革状物の着色方法に関 15 ンダーを含養させた基材を単純に染色する着色方 法がある。この場合特定な色合いにおいては好き しい着色状態を与える場合もあり、上記した方法 より一段優れた方法と言えるが、この方法におい ても重大な欠陥がひそんでいる。

よって着色するわけであるが、この場合、一般に パインダーである合成重合体と繊維を形成せる高 重合体とが染料との親和性において異なり、染料 の選択吸着が生する。したがつて単色系の染料を しかるに、本発明に係る皮革状物においては、 25 用いた場合は致命的欠陥にまで顕在化しない着色 状態であつても、混合系染料を 用いた場において は繊維およびパインダーによる選択的吸着が行な われ、繊維とバインダーとがまつたく異質な色に 染色されてしまい著しい「いら つき」を呈すると 3

ととなる。したがつてこのような場合においては 染色可能な色が著しく制限され、実際上好まれる 色調とすることは極めてむずかしいし、事実上不 可能となる。

特にこのような現象はパインダーおよび繊維を 5 形成する高分子状物質の差以上に構造的要因も存 在する。

すなわち、バインダーの有するポーラスな構造 のため、同一楽着量であっても発色性が極端に低 下し全体に白つぼくなる。これが腹状構造のよう 10 (ii) Lsは 上記着色バインダーを含浸した染色前 に適当な厚さを有しそのため染料の隠蔽力が増加 する場合においては非常に厳しい条件を採用する ことにより多少なりともほぼ実用的な色に近い程 度にまで改良可能であるが本発明の皮革状物のこ とく、パインダーと繊維とが混在し、かつパイン 15 ターで卸定して得られた反射率(%)を示す。 ダーが繊維を局所的におおっている状態ではイン ダー中における染料の隠蔽力は低下する。このよ うな状態にあつて染色した場合単色たとえば赤で 染めてもバインダーの色が浅く(たとえばピンク) なり鍛雑の色が濃く(濃赤と)なる。これは極め 20 て著しい「いらつき」となり、梁みのない低俗な 色合いとなる。

以上に述べたことから明らかなように、立毛を 有する皮革状物に天然皮革並みのチョークマーク はかつて行なわれなかつた。

本発明にいうチョークマーク性とは立毛をおか せた時、色相及び光沢等の表面特性が見る角度に よつて変化する現象を買い、かかる現象は天然皮 革に顕著に認められるものである。

本発明者らは立毛を有する人工皮革状物に天然 皮革にみられるチョークマーク性を顕著に示す架 みのある毎哭的に優れた着色状態を与える方法の 開発を目的に鋭意研究した結果本発明を完成する に至つた。

寸なわち本発明は、**御度 0.8~0.03~**デニー ルの観雑で構成された不服布に、黒色顔料を添加 したパインダーを含受し、これを昼式凝固させた 後、起毛し、次いでこれを黒色以外の染料で染色 することを特徴とする機維立毛を有する皮革状物 40 質の着色方法であり、特に有利には、下記一般式 (1)を満足するハンター上値を有する起毛後の繊維 シートを下配一般式(2)を満足する色合いに染色す るものである。但し、

$$0 < \frac{|Af'-As'| + |Bf'-Bs'|}{100 + |Lf-Ls|} < 0.4 \cdots (2)$$

- (I) Lt は着色剤を混入したパインダーを用いて 作つた厚さ 0.5 mの湿式フィルムのハンターの 色立体表示におけるし他(%)を示す。
- の繊維 シートの起毛面の ハンターの色立体表示 における上値(%)を示す。
- (III) As'は上記着色パインダーを含浸した繊維シ ートの染色後の シート起毛面を色相Aのフイル
- (M) A1/は上記混式 フイルムを(III)と同一の条件で 染色した後、色相Aのフィルターで測定して得 られた反射率(%)を示す。
- (V) Bs'は側のシート起毛面を色相Bのフイルタ ーで御定して得られた反射率(%)を示す。
- (M) Bt'はNiにおいて色相 Bのフィルターで測定 して得られた反射密(%)を示す。

以下本発明について具体的に説明すれば、

本発明の不職布はバインダー含更後パフ起毛に 性を顕著に示す深みのある着色状態を与える試み 25 よつて繊維立毛を形成し得るものであり、又不像 布を構成する機能は最終的に染料によって可能な ものである。

> したがつてその意味からも各種重合体例えば、 ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、

- 30 PACM12(PP-ジアミノシクロヘキシルメ タンとデカンジカルボン酸との総合物)、ヘキサ メチレンテレフタルアミドおよびそれらの共重合 体等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、 ポリプチレンテレフタレート、ポリオキシエチレ 35 ンペンゾエートおよびそれらの共取合体等のポリ エステルポリアクリロニトリル系共配合体、ポリ プロピレン、ポリエチレンおよびそれらの共重合 体等のポリオレフインから成る合成機能等が含ま れる。
- しかし、繊維として高分子相互配列体繊維を用 いて得られる0.0 3~0.8 デニールの極細機維の 少なくとも3本以上からなる機能束を用いるとき は、一層天然皮革様の色相、チョークマーク性を 有する立毛シートを得ることができ、かかる特徴

に加えて、柔軟性、耐屈曲疲労性、風合等の突用 性能が著しくすぐれた皮革状物を得ることができ

したがつて観絶が太子ぎる場合には、立毛の腰 が強くなりすぎ、チョークマーク性に乏しく、細 5 すぎる場合には逆に立毛の腰がなく、チョークマ ーク性が出にくい。

本発明に使用可能なパインダーとしては染色時 における際水に耐え、好ましくは染色性が良好な バインダーであれば、いかなるものも使用可能で 10 も使用可能であり、染料の使用濃度は上記一般式 あるが一般にポリエーテル系ポリウレタンが好ま しい。具体的にはかかる条件を満足するパインダ ーと してポリアルキレンエー テルグリコールを含 むグリコ ールと労 香族環を含むジイソシアネート およびジアミンとの反応生成物であつて、その軟 15 を容易に与えることができる。 化点が220℃以上のものが好ましく用いられる。

本発明においてパインダーに混入する着色剤と しては、無色の有機類科又は無機類科、特にチャ ネルプラツタフアーネスプラツクなとのカーポン ブラツクなどが好ましく用いられる。

しかし、特殊な場合としては染料を添加しても 良い。顔料添加に当つては、顔料を樹脂と十分練 り合わせた状態において、パインダーに添加する のが、分散性、安定性、再現性の点で好ましい。

顕著に示す深みのある優益な表面特性を得るため の第1の要件として、染色前の起毛繊維シートは 上記一般式(1)を満足するハンターし値を有してい なければならない。 したがってパインダーに混入 囲で自由に変更可能である。

上記一般式におけるLs、Ast Bsは繊維シ - トの厚さ、繊維の太さなどの立毛の毛足の長さ によつて変化するものである点を考慮し、本発明 におけるLs、As'、Bs'は厚さ0.6転以上であ 35 れた機能を通常の工程を通しステーブル化する。 つて、且つ下記一般式

0.1 < 1/D < 3/D**--**(3)

(但し、1は立毛の毛足の長さ、Dは繊維の太さ 40 不敏布マットは、以下の通りのものであつた。 を変わす)

で表わされる関係を満足する繊維シートを対象と するものである。

本発明において | Lf-Ls |の値が5%以下

及び50%以上ではチョークマークにおける除化 がはつきりせず、チョークマークをきわ立たせる ことが困難であり、天然皮革並みの浸面特性を得 ることができない。

次に第2の要件としては、かかる起毛機能シー トを上記一般式(2)を満足する色合いに染色しなけ ればならない。染色に用いる染料は繊維シートを 構成する繊維及び/またはパインダー成分に無色 以外の色に染着可能なものであればいかなる染料 (名を満足する範囲で自由に変更可能である。

本発明によれば上記した如き構成をとるので、 立毛を有する皮革状物に天然皮革並みのチョーク マーク性を顕著に示す深みのある優美な着色状態

尚、上記一般式(1)、(2)におけるヘンターし値及 び反射率はジャーナルオブザオ プチカルソシャイ テイオプアメリカ(1958、11月)に記載さ れた方法により測定されるものである。 (以下の 20 実施例も同様の方法による)・

以下実施例に基づき、本発明の対象とする人工 皮革及び着色方法につき具体的に説明する。 実施列 1

(第1ステップ)高分子相互配列体繊維を用い 本発明は、天然皮革並みのチョークマーク性を 25 て不顧布マツトを作製する。ここで含う高分子相 互配列体機能とは繊維断面においては海ー島関係 有する繊維で、島が多数海成分中にもしくは部分 的に外国部に存在する状態であって、かつ各島は フイタメント状態で、縦方向に平行に連続し配列 する潜色剤の混入量はかかる一般式を満足する範 30 している状態の繊維をさす。かかる繊維で、海皮 分としてポリステレン中にポリエチレングリョー ルを1%プレンドしたものを50部島成分として、 ポリエチレンテレフタレート50部品数16本/ フイラメントなる組合わせで、紡糸、延伸し得ら ·得られた観維は3.6 d(デニール)4 9 ㎜(セン イ長)、ケン縮 数1 3山/ in であった。

> このステーブルを用いカード、クロスラッパー を通し、しかる後ユードルパンテングを行なって

目付

6 3 0 8 / m

見掛密度

1. 4 3 8 /cd

このマツトにポリヒニルアルコールとカルポキ

シメチルセルロースを4:1の割合で混合した? %の60℃密液中につけマングルで絞液した侵乾 燥した。

(第2ステツブ.)上記乾燥マツトをトリクロル 後乾燥する。

このマツトに次のごとき配合を有するポリウレ タン溶液を含浸する。

「ポリウレタン 100部 カーポンプラツク 2部 DMF(ジメチルホルムアミ 720部

水中で十分餐園後、温水中で十分洗浄し、しか は繊維100部に対し、78.9部についていると とがわかつた。この基材の両面を150#(メツ シュ)のサンドペーパー でパフし起毛 (毛の長さ 約0.5㎜)させた後、次の染色条件で染色した。

> ・レンリンレッド BBL 1.0% パラニールオレンジ 3GN 4.0% スミカロンプラウン G 5.0 %

GRL 1.0 %

浴比 1:100

染料:レゾリンブルー

温度 130℃(高圧熱水中)

時間 1時間20分

染色完了後、アミラジン18/2の水溶液温度 60℃で20分洗浄し、ついで60℃の温水で 20分洗浄した。乾燥後、再度両面を200メツ シュのサイドペーパーでパフ仕上げを行なつた。 30

得られたものは極めてあざやかなチョークマー クを示し、いらつきのない深みのある茶色の染上 りであつた。なお上記における光学特性は次のと おりであつた。

Lt = 3 1.6%、At'= 1 3.6%、Bt'= 7.8 35 た後水中にて凝固させた。 %, Ls = 6 0.7 %, As' = 2 5 %, Bs'= 1 4.6 %

比較実施例 1

実施例1において、バインダーにカーポンプラ ツクを添加せずに用い、以下同様に行なつた。仕 40 上げ後の最終状態において、この場合パインター が黄味を帯びた色調で、繊維は育みを帯びた色調 となり、繊維とバインダーとが完全に分離した色 合いとなつてしまつた。

このため繊維立毛間からパインダーの安味がす けてみえ、いちじるしい「いらつき」を生じ低俗 な恩を与えるものとなつてしまった。明ろい楊所 においては特にとの現象が顕著となり、機能立毛 エテレン中に役費し絞液、浸渍を十分くり返した 5 が目立ちにくくなり、平板的感じを与える。この 場合はパインダーの色が極めて劣悪な状態で強調 されすぎることに原因がある。

> 尚、Lf - 72.6%、Af'= 7.3%、Bf'-33.2%, Ls = 85.1%, As' $\sim 33.0\%$, 10 Bs'- 5.6%であつた。

実施例 2

0.8 デニールの収縮率 45%を有するポリエチ レンテレフタレート繊維を用いてカード・クロス・ ラッパーを通し、ニードルパンチングし、不能布 る後乾燥した。乾燥後の重量から、ポリウレタン 15 を形成した。この不識布をついで熱水中に通し、 十分収縮させた。との収縮後のフェルトの見掛密 度は0.38/ペであった。このフェルトにポリビ ニルフルコールの 5%水溶液を含苞させ乾燥させ た役以下のポリウレタン溶液を含浸させた。

> 20 分子数1500のポリテトラメチレンエーテル グリコールと PP'ジフエニルメタンジインシアネ ートとをその末端〔0H〕基の2倍当量の [NCO]基となるごとく混合し、80℃で2時 問反応させた後、ジメテルホルムアミドを加え約 25 25%の溶液となした後、残疾 [NCO] に対し、 0.98当量の (NH₂)となるごとくトリメチレン : ジアミンを加え室區で1昼夜反応させた。

ポリウレタン密液

100部

ダイ ランク プラック

1部

DMF(ジメテルポルムアミド) 100部

含浸袋マングルで絞りポリウレタンの付最が鍛 維重量100部に対し、55部となるよう調整し

疑固後90で熱水中でさらに十分洗浄し、しか る後乾燥した。

乾燥後両面をパフ(毛の長さ約0.6 mm)した後 次の染色条件で染色した。 .

「テラシールプルーGR 染料 〈テラシールイエローGN 4 % スミカロンカーキ2G 9 %

温度 130℃(高圧)

時間 60分

等公 昭49-22681

5

浴比 1:100

染色完了後、アミラジン1**9/2で**洗浄し、しかる後水洗した。

染色基材を中央部からスタイスし、スタイス面 ・受特許請求の範囲
パフし、0.75 mpの 厚さのスエート でな基材 2 枚を 5 1 被度 0.8 ~ 0.0 3 デニールの繊維で構成されるためで、
・ 株本に、
・ 保色額料を添加したパインダーを含

との基材は繊維立毛とバインダーとが調和のと れた緑色の着色状態を示し、深みのある染上り状態を示した。

尚、Lf = 27.3%、Af'= -37.8%、Bf' 10 --20.0%、Ls=51.4%、Ag'=-35.4 %、Bg'=-18.3%であつた。

比較実施例 2

突施例2において、パインダーを色づけせずに 特 そのまま用いた。染上り基材はパインダーが色が 15 特 うすく、繊維がとく、「いらつき」が大きく、テ 10

ヨークマークをつけた場合、繊維自体の深みのある色がパインダーの機い色によつてそこなわれ、まったく深みのない高板感に欠けるものとなった。 動特許論求の範囲

1 被度 0.8 ~ 0.0 3 デニールの繊維で構成された不機布に、黒色類料を添加したパインダーを含浸し、これを湿式硬固させた後、起毛し、次いでこれを黒色以外の染料で染色することを特徴とする繊維立毛を有する皮革状物質の着色方法。

69引用文献

特 公 昭41-3474

特 公昭42-1040

特 公 昭 4 2 - 8 1 5 5